

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年9月20日 (20.09.2001)

PCT

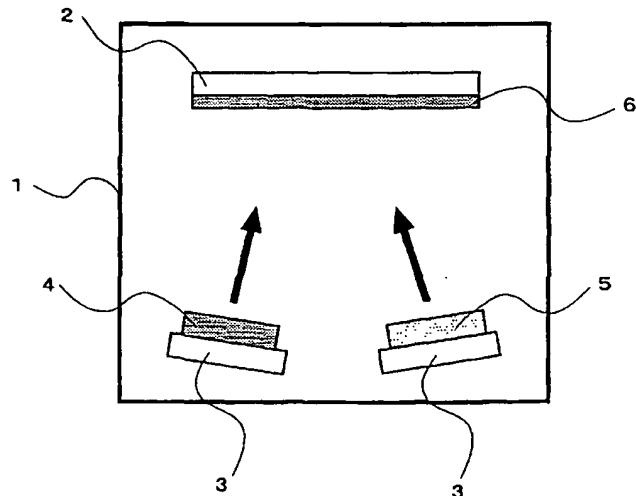
(10) 国際公開番号
WO 01/68936 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 14/34, 14/06, B22D 21/00 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 久保田高史
(KUBOTA, Takashi) [JP/JP]; 渡辺 弘 (WATANABE,
Hiroshi) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上尾市原市1333-2
三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/01712 (74) 代理人: 田中大輔(TANAKA, Daisuke); 〒113-0033 東
京都文京区本郷1丁目15番2号 第1三沢ビル Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2001年3月6日 (06.03.2001) (76) 指定国(国内): CN, JP, KR, US.
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (77) 添付公開書類:
(26) 国際公開の言語: 日本語 — 國際調査報告書
- (30) 優先権データ:
特願2000-068048 2000年3月13日 (13.03.2000) JP
特願2000-068049 2000年3月13日 (13.03.2000) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井金属
鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒141-8584 東京都品川区大崎一丁目11
番1号 Tokyo (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイド」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE MATERIAL AND COMPOSITE MATERIAL PRODUCED THEREBY

(54) 発明の名称: 複合材料の製造方法及びそれにより得られる複合材料



A1

WO 01/68936

(57) Abstract: A method for a composite material which has a base material of a metal, a nonmetal, or a compound thereof and, dispersed in the base material, at least one dispersoid of a metal, a nonmetal, or a compound thereof, which is of a type different from that of the base material, characterized in that a raw material for the base material comprising a metal, a nonmetal, or a compound thereof which constitutes the base material and at least one raw material for the dispersoid comprising a metal, a nonmetal, or a compound thereof which constitutes the dispersoid are vaporized simultaneously or alternatively, and these vaporized particles are deposited on a substrate to produce a bulk article. The method allows the production of a composite material comprising two or more metals, nonmetals, or compounds thereof which exhibits extremely uniform dispersion of a dispersoid into a base material, regardless of the composition of the composite material.

[統葉有]



(57) 要約:

本発明は、2以上の金属又は非金属及びこれらの化合物からなる複合材料の製造方法に関し、特に、複合材料の組成に拘わらず、複合材料の母材中へ分散材を極めて均一に分散可能な製造技術に関する。本発明は、金属又は非金属若しくはこれらの化合物を母材とし、分散材として該母材と異なる種類の金属又は非金属若しくはこれらの化合物を少なくとも1種以上分散させてなる複合材料の製造方法において、前記母材を構成する金属又は非金属若しくはこれらの化合物よりなる母材用原料と、前記分散材を構成する金属又は非金属若しくはこれらの化合物よりなる少なくとも1以上の分散材用原料とを、同時に又は交互に蒸発させ、基板上にこれら蒸発粒子を堆積してバルク体とすることを特徴とするものである。

明細書

複合材料の製造方法及びそれにより得られる複合材料

技術分野

本発明は、2以上の金属又は非金属及びこれらの化合物からなる複合材料の製造方法に関し、特に、複合材料の組成に拘わらず、複合材料の母材中へ分散材を極めて均一に分散可能な製造技術に関する。

背景技術

従来より、金属又は非金属若しくはこれらの化合物からなる複合材料は、自動車部品や航空機部品等の構造材料、電極材料、薄膜形成用のターゲット材料などとして、非常に多方面において用いられている。この複合材料は、母材中に、母材と異なる金属又は非金属若しくはこれらの化合物を分散させることによって、各用途に合わせた材料物性を実現できるように調整して製造されるものである。ここで、本明細書で用いる非金属という用語は、水素、ホウ素、炭素、ケイ素、窒素、リン等を示すものであり、いわゆる半金属と呼ばれるアンチモンやビスマスなどをも含む広い概念として使用している。

このような複合材料の製造方法としては、半溶融攪拌法（コンポキャステイング法）や粉末冶金法が知られている。この半溶融攪拌法は、母材となる金属を半溶融状態とし、それに分散材としての非金属粒子を投入し、強攪拌して母材金属中に非金属粒子を強制的に分散させるものである。この方法は、母材の溶融金属と濡れ性が悪い非金属粒子により複合材料を製造する場合に有効であり、母材金属と非金属粒子との分離が発生しないように半溶融状態にして、複合材料を製造するものである。しかしながら、半溶融攪拌法では、半溶融状態の金属がいわゆるシャーベット状態となっているため、得られる成形体に巣などの欠陥が生じやすく、ガスを巻き込んで材料密度が低下する傾向もある。

また、ホットプレスやH I P（熱間等方静水圧法）等に代表される粉末冶金法は、母材となる金属粉と分散材となる非金属粉を所定比率で混合し、これを成形、

焼結して製造するものである。この方法は、酸化し易い金属の場合、出発原料が粉体であるため、得られる複合材料中の酸素濃度が高くなり、複合材料物性の制御が困難な場合がある。そして、この粉末冶金法は、粉末調整やその粉末の混合処理などに制約されるため、分散材を母材中へ、より均一に分散させることが難しい場合もある。

この半溶融攪拌法や粉末冶金法以外のものとして、一般的に行われる溶解鋳造法もあるが、母材及び分散材が共に金属で、低融点金属と高融点金属との性質をそれぞれ有している場合、例えば、真空溶解法によりこのような金属同士の複合材料を製造することは、非常に困難なものである。

ここで従来の製造方法による複合材料について、スパッタリングターゲット材を例にして、更に詳述する。近年、液晶ディスプレイや半導体集積回路の配線等を形成する際に、複合材料のターゲット材を用いスパッタリング法による配線技術が利用されている。このスパッタリングによる配線形成には、耐熱性、低抵抗性に優れたアルミニウム薄膜が代表的なものとして適用されており、このアルミニウム薄膜を形成するために、アルミニウムを母材とする複合材料のターゲット材が用いられている。

液晶ディスプレイや半導体集積回路の配線用として適用されるアルミニウム薄膜は、例えば、アルミニウムを母材とし、炭素及びチタンなどの第Ⅳa族金属を分散した複合材のターゲット材が用いられている。このようなアルミニウム製複合材料のターゲット材を用いると、耐熱性、低抵抗性に優れた配線が形成可能で、ストレスによる配線断線の防止も図ることができるからである。そのため、このアルミニウム製複合材料のターゲット材は、配線特性を満足した薄膜を形成できる組成により構成されていることが当然に要求され、さらには、ターゲット材自体に巣や空孔など欠陥が少なく、高密度で、不純物となるガスの混入量が少ないことが要求される。

ところが、前記した従来技術では、アルミニウムを母材とし、炭素及第Ⅳa族金属を分散材として複合材料を製造することはできるものの、配線形成用のターゲット材として満足できるものを製造することが困難であった。つまり、半溶融攪拌法や粉末冶金法、或いは溶解鋳造法により、上記するアルミニウム製のタ

一ゲット材を製造しても、アルミニウムの母材中へ、炭素及び第IVa族金属を均一に分散させることに限界があり、実用的な配線特性を満足した配線形成を安定的に行えるターゲット材としては不十分なものであった。そして、ターゲット材として使用するためには、ある程度の体積を持つバルク体が必要となるが、従来の製造方法でバルク体の複合材料を形成すると、巣などの内部欠陥を生じバルク体の密度が低くなる傾向にあり、また、ガス等の不純物を混入することも多かった。そのため、従来の製造方法によるバルク体をターゲット材として用いても、安定した配線形成をスパッタリングにより実現することが難しいものであった。

このターゲット材を例にしても判るように、従来の複合材料の製造方法は、分散材を母材中に分散させることは可能であるものの、その分散性は不十分で、バルク体に発生する内部欠陥、不純物の混入などがあり、改善すべき点が多い。そして、ターゲット材のみならず、自動車部品や航空機部品等の構造材料、電極材料としての他用途の複合材料を製造する場合を考えると、従来の製造方法では、種々の組成の複合材料を、汎用的に一つの製法により製造することは非常に困難なものといえる。

本発明は以上のような事情を背景になされたものであり、2以上の金属又は非金属及びこれらの化合物からなる複合材料の製造方法において、従来の製造方法よりも、複合材料の母材中へ分散材を極めて均一に分散させることができる製造方法を提供し、複合材料の組成に拘わらず、汎用的に適用することができる複合材料の製造方法を提供せんとするものである。

発明の開示

上記課題を解決するために、本発明者等らは、薄膜形成に用いられる気相成長技術に着目し、銳意研究の結果、従来の製造方法では実現できなかった複合材料の製造が可能な技術を完成させたのである。

本発明は、まず、第一の発明として、金属又は非金属若しくはこれらの化合物を母材とし、分散材として該母材と異なる種類の金属又は非金属若しくはこれらの化合物を少なくとも1種以上分散させてなる複合材料の製造方法において、前記母材を構成する金属又は非金属若しくはこれらの化合物よりなる母材用原料と、

前記分散材を構成する金属又は非金属若しくはこれらの化合物よりなる少なくとも1以上の分散材用原料とを、同時に又は交互に蒸発させ、基板上にこれら蒸発粒子を堆積してバルク体とするものである。

この第一の発明は、母材を構成するための母材用原料と分散材を構成するための分散材用原料とを、いわゆる物理的気相成長法（PVD法）によって、蒸発粒子とし、これを基板上に堆積させることでバルク体を形成するものである。この第一の発明によると、母材及び分散材を構成する原料が、それぞれ蒸発粒子とされて堆積することになるので、従来の製造方法と異なり、分散材が母材中に極めて均一に分散され、各原料の性質などに左右されずに種々の複合材料を容易に製造できる。つまり、高融点金属と低融点金属との組み合わせの複合材料であっても、容易に製造可能となる。

この第一の発明では、物理的気相成長法におけるスパッタリング法や真空蒸着法を用いることが好ましい。これらの方法は比較的高速で各原料から蒸発粒子が発生するために、所定体積を有するバルク体を形成することが容易となるからである。そして、この第一の発明ではスパッタリング法や真空蒸着法を適用する際には、原料を蒸発させる時にアルゴン等の不活性ガス雰囲気中や真空雰囲気中で行うため、酸化しやすい原料であっても適用でき、製造されるバルク体への酸素混入量が制御できると共にガスなどの不純物混入も極力さけられ、さらに内部欠陥も非常に少ない状態の複合材料のバルク体を製造できる。

この第一の発明における原料の蒸発は、母材用原料と分散材用原料とを同時に或いは交互に行うことができる。同時に蒸発させて堆積する場合には、母材用原料と分散材用原料との蒸発粒子がランダムに堆積された状態となる。また、交互に蒸発させた場合においても、母材と分散材との堆積層をオングストロームオーダーで制御することで、マクロ的には分散材が均一に母材中に分散した複合材料となる。また、この第一の発明における原料の蒸発は、比較的短時間にバルク体を形成することを考慮すれば、スパッタリング法によることが好ましいものである。

次ぎに、本発明者等は、第二の発明として、金属又は非金属若しくはこれらの化合物を母材とし、分散材として該母材と異なる種類の非金属若しくはこれらの

化合物を少なくとも1種以上分散させてなる複合材料の製造方法において、前記母材を構成する金属又は非金属若しくはこれらの化合物又は、分散材を構成する金属又は非金属若しくはその化合物よりなる蒸発用原料を、炭化水素系ガス、酸素ガス、窒素ガスのいずれかの雰囲気中で蒸発させ、基板上に蒸発粒子を堆積してバルク体とするものとした。

この第二の発明は、物理的気相成長法（PVD法）又は化学的気相成長法（CVD法）に基づくもので、蒸発用原料を蒸発させる際の雰囲気を、炭化水素系ガス、酸素ガス、窒素ガスいずれかのものを選択することで、分散材としての炭化物、窒化物、酸化物を極めて均一に母材中に分散した複合材料を製造することができる。この第二の発明における蒸発用原料の蒸発は、物理的気相法におけるスパッタリング法や真空蒸着法、或いは、化学的気相成長法における活性化蒸着法が好適なものである。

この第二の発明における炭化水素ガスは、その組成は特に制限はなく、スパッタリングや蒸着の際に、炭素と水素に分解できるものであればよく、好ましくはメタン、エタン又はアセチレンガスが挙げられる。また、この第二の発明における原料の蒸発雰囲気については、アルゴンなどの不活性ガスを含ませることにより、原料の蒸発効率を調整することが可能である。

この第二の発明では、母材を構成する金属又は非金属若しくはこれらの化合物よりなる蒸発用原料を使用してもよく、或いは、母材に加えて分散材を構成する金属又は非金属若しくはその化合物を含む蒸発用原料を使用してもよいものである。例えば、母材としての銅及び分散材としての硅素よりなる蒸発用原料を、窒素ガス中でスパッタリング法により蒸発粒子を発生させ、基板上に堆積させると、硅素と窒素とが反応して安定な窒化硅素を生成し、その窒化硅素が分散材として母材の銅へ、極めて均一に分散した状態の複合材料が製造できる。同様に、母材としての銅及び分散材としてアルミニウムよりなる蒸発用原料を酸素ガス中で、スパッタリング法により蒸発粒子を発生し基板上に堆積させると、アルミニウムと酸素とが反応して安定な酸化アルミニウムを生成して、その酸化アルミニウムが分散材として母材の銅中へ、極めて均一に分散した状態の複合材料が製造できる。

この第二の発明によっても、従来の製造方法では実現できなかった複合材料、即ち、母材に対して濡れ性の悪い分散材であっても、その分散材を極めて均一に母材中に分散させた複合材料を製造することが可能である、そして、原料の蒸発を行う雰囲気を調整することで、不純物の混入を極力抑制することができ、内部欠陥等が非常に少ないバルク体を製造することが可能となる。この第二の発明における原料の蒸発は、比較的短時間にバルク体を形成することを考慮すれば、スパッタリング法によることが好ましいものである。

以上で説明した本発明における第一及び第二の発明の製造方法によって得られる複合材料は、基材上に堆積して形成されるバルク体となるものであるが、このバルク体とは、いわゆる薄膜のように単体として取り扱うことが困難なものではなく、基板から剥離することで、そのバルク体自体をそのまま取り扱える程度の体積を有したものである。そして、第一及び第二の発明における製造方法によって、基板から剥離されたバルク体は、そのままターゲット材などの各用途に使用できるものである。

また、本発明では、この第一及び第二の発明における製造方法によって得られたバルク体を、母材を構成する金属又は非金属若しくはこれらの化合物よりなる母材用原料と一緒にして、溶解、混合し、それを鋳造成形し、分散材濃度を調整することができる。第一及び第二の発明の製造方法では、得られるバルク体の複合材料は、分散材を極めて均一に母材中に分散している点において、構造的には非常に理想的なものといえるが、これら2つの製造方法は気相成長法に基づいているため、より大きな体積を有するバルク体とする場合には、長時間の製造を行う必要があり、複雑な形状のもの得ることも難しい。そこで、これらの二つの方法によって得られたバルク体と母材用原料と一緒にして、溶解、混合、鋳造成形することで、分散材の濃度を調整し、より大きなバルク体とした複合材料を製造するのである。そして、鋳造成形する際に、所定形状の金型を用いれば、複雑な形状の複合材料を得ることも容易となる。

第一及び第二の発明により得られたバルク体と母材用原料とを、溶解、混合して鋳造成形する場合、従来の製造方法のように分散材が母材と分離する現象が生じることも考えられるが、本発明における第一及び第二の発明では、母材と分散

材とが非常に微細に分散し合った状態でバルク体を形成しているため、即ち、分散材が母材に対して濡れ性の高い状態でバルク体を構成しているため、このバルク体を母材用原料と一緒に溶解しても、分散材が母材から分離しないのである。よって、バルク体と母材用原料とを溶解、混合し、鋳造成形して得られる複合材料は、分散材が極めて均一に母材中へ分散した状態となる。尚、このようにバルク体と母材用原料とを溶解して複合材料を製造する場合には、バルク体を形成する際に予め分散材の量を加減したり、加える母材用原料の量を加減することによって、最終的に得られる複合材料の組成制御を容易に行うことができる。

このバルク体と母材用原料との溶解を行う際の温度は、複合材料の組成により適宜決定すればよいものであり、基本的には、バルク体の融点温度から蒸発温度までの範囲において行えばよい。要は、バルク体が十分な流動状態となり、投入する母材用原料とバルク体とが均一に混合できる程度の状態になる温度調整を行えばよいものである。この溶解処理を行う場合の雰囲気に特に制限はないが、母材又は分散材が酸化しやすい複合材料においては、真空雰囲気中かアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で行なうことが好ましい。さらに、溶解、混合後に鋳造成形する際、その鋳造は急冷凝固となるようにすることが望ましい。急冷凝固条件で鋳造すると、複合材料の結晶組織が微細化し、母材中の分散材が極めて均一、且つ微細に分散するようになるからである。

また、第一及び第二の発明によるバルク体及び、そのバルク体と母材用原料とを溶解、混合、鋳造成形して得られる複合材料は、圧延加工又は熱処理をすることで、その結晶構造を制御ができる。最終的に製造される複合材料は、各用途に適応できる特性を有する必要があるが、各用途に合わせた特性、例えば、強度特性に優れる複合材料とする場合には、圧延加工又は熱処理を行うことによって、その結晶組織を調整することで実現できるからである。この場合、圧延加工と熱処理とを併用してもよく、圧延加工或いは熱処理のみ行うことでも対応できる。

そして、上記した第一及び第二の発明に係る複合材料の製造方法においては、基板を回転させながら蒸発粒子を堆積させるようにすることが好ましい。所定の回転速度に維持した回転基板を用いると、回転基板表面の各所において、蒸発粒子の堆積が均一的に行なうことになり、静止基板に堆積させる場合に比較して、

より均一組成で、均一厚みのバルク体を形成できるからである。

そして更に、蒸発粒子を堆積させる基板は、母材と同材質のものを用いることが好ましい。このようにすると、蒸着粒子が基板と整合的に堆積することになり、均一な結晶組織が得られ易くなるからである。また、上記したバルク体と母材用原料とを溶解、混合、鋳造成形して複合材料を製造する場合、基板の材質が母材と同じものであれば、形成されたバルク体を基板から剥離することなく、溶解することができるので製造工程を簡略できる。

本発明に係る複合材料の製造方法では、各用途に合わせた複合材料を、その組成に拘わらず汎用的に製造することでき、分散材が母材中に極めて均一な状態で分散し、不純物の混入も抑制され、更に、巣などの内部欠陥がないバルク体の複合材料を得ることができる。そのため、本発明の製造方法により得られた複合材料は、各用途に適宜対応して実用でき、自動車部品や航空機部品等の構造材料、電極材料、薄膜形成用のターゲット材料などに非常に好適なものである。

さらに、本発明の製造方法により得られる複合材料であって、母材をアルミニウム、分散材を炭素としたものは、ターゲット材料として非常に好適である。前述したように、アルミニウム薄膜は液晶ディスプレイや半導体集積回路の配線に有効なものとして利用されている。従来、スパッタリング法より炭素を含むアルミニウム薄膜を形成する場合、アルミニウム金属材に直接炭素や硅素などからなるチップ等を埋め込んだ、いわゆるモザイク状のターゲット材を使用することが知られている（特開平2-292821号公報）。しかし、このようなモザイク状ターゲットは、形成される薄膜組成の不均一やダストの発生などの問題が指摘されており、薄膜形成用のターゲット材として実用されていない。一方、本発明の製造方法で得られた複合材料によれば、炭素が母材であるアルミニウム中に、極めて均一に且つ微細に分散することになり、このような複合材料をターゲット材に用いて配線形成を行うと、耐熱性、低抵抗性に優れた配線を安定して形成可能となる。

図面の簡単な説明

図1は、スパッタリング法により静止基板上へバルク体を形成する場合を示す概略図である。

図2は、真空蒸着法により静止基板上へバルク体を形成する場合を示す概略図である。

図3は、スパッタリング法により回転基板上へバルク体を形成する場合を示す概略図である。

図4は、スパッタリング法及び真空蒸着法を併用して回転基板上へバルク体を形成する場合を示す概略図である。

図5は、実施例1における水冷鋳造後の複合材料断面観察写真である。

図6は、スパッタリング法で炭化水素ガスを導入して静止基板上へバルク体を形成する場合を示す概略図である。

図7は、蒸着法で炭化水素ガスを導入して静止基板上へバルク体を形成する場合を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明に係る複合材料の製造方法に好ましい実施の形態について述べる。以下の第一実施形態では上記した第一の発明の製造方法に関し、第二実施形態では上記した第二の発明の製造方法に関して説明する。

第一実施形態：この第一実施形態は、母材用原料と分散材用原料とをスパッタリング法又は真空蒸着法により、蒸発させバルク体を形成する製造方法に関する。

図1～図4は、この第1実施形態における各種の製造方法を概略図にして示したものである。

図1は、母材となる金属原料及び分散材となる非金属原料をスパッタリング法により蒸発させて、板状の静止基板上へ堆積させる方法を示している。チャンバー1内には板状の静止基板2が設置されており、この静止基板2に対向するよう基材3上に母材用金属ターゲット4及び分散材用非金属ターゲット5をそれぞれ備えたものを設置している。この静止基板2、各ターゲット4、5は図示せぬ電源と接続されている。また、この静止基板2は、母材用金属で構成されてい

る。尚、図1では、母材用金属ターゲット4と分散材用ターゲット5との2つのターゲットを用いた場合を示しているが、目的とする複合材料の組成に合わせて、より複数のターゲットを適宜設置することも可能である。

そして、チャンバー1には不活性ガス、例えばアルゴンガスを導入し所定圧力に調整した後、母材用金属ターゲット4と静止基板2との間及び、分散材用非金属ターゲット5と静止基板2との間に、所定の電圧を印加することでスパッタリング現象を起こし、母材用金属及び分散材用非金属を蒸発させて静止基板2上に堆積させる。この印加電圧は、両ターゲット4、5において、同時にスパッタ現象を起こすように印加することも、交互にスパッタリング現象を起こすように印加してもよい。この図1では直流2極スパッタ方式を例にして説明しているが、いわゆる高周波スパッタやマグнетロンスパッタと呼ばれる方式を適用してもよい。

このようにして所定時間のスパッタリングを行うと、静止基板2上にバルク体6の複合材料が形成される。所定のバルク体6を形成した後、静止基板2を研削或いはエッチング等することにより、バルク体6を静止基板2から取り外し、バルク体6の単体にして、構造材料、電極材料、ターゲット材料の各用途に使用できる。このバルク体6はそのまま使用することも可能であるが、必要に応じて圧延加工又は熱処理を行うことにより、結晶構造を調整して使用することも可能である。

また、静止基板2からバルク体6を取り外すことなく、別途準備した母材金属とそのまま一緒に加熱溶解し、この別途準備した母材用金属の量を調整することにより、最終的に得られる複合材料の組成、つまり分散材の濃度を任意に決定することができる。所定温度に加熱し、ある程度の流動状態に溶解された後は、十分に攪拌することで均一となるよう混合し、急冷凝固条件で鋳造成形を行い、目的とする組成及び形状の複合材料を得ることできる。更に、必要に応じて、その複合材料を圧延加工又は熱処理することで、結晶構造の調整を行うこともできる。

続いて、図2には、母材となる金属原料及び分散材となる非金属原料を真空蒸着法により蒸発させて、板状の静止基板へ堆積させる方法を示している。チャン

バー 1 内には板状の静止基板 2 が設置されており、この静止基板 2 に対向するよう、蒸着ルツボ 7 に母材用金属蒸着源 8 及び分散材用非金属蒸着源 9 を備えたものを設置している。この両蒸着源 8、9 は図示せぬ電源と接続されている。この蒸着源は、ロッド状のものを連続供給できるようにすると、複合材料の量産を行う場合に有効なものとなる。また、この静止基板 2 は、母材用金属で構成されたものである。尚、この図 2 で説明する真空蒸着法による場合においても、図 1 の場合と同様に、目的とする複合材料の組成に合わせて、より多くの蒸着源を適宜設置することも可能である。

そして、チャンバー 1 は、所定の圧力まで減圧して真空雰囲気にし、母材用金属蒸着源 8 及び分散材用非金属蒸着源 9 を通電加熱することで、各蒸着源 8、9 から母材用金属、分散材用非金属を蒸発させて静止基板 2 上に堆積させる。このようにして所定時間の蒸着を行うと、静止基板 2 上にバルク体 6 の複合材料が形成される。所定のバルク体 6 を形成した後は、図 1 での説明と同様に、単体のバルク体 6 にして使用するか、或いは、母材用金属と共に溶解、混合、鋳造加工して分散材の濃度調整を行った複合材料として使用できる。また、必要に応じて、圧延加工又は熱処理を行い、結晶構造の調整をすることができる。

更に、図 3 及び図 4 により、回転基板を用いて製造する方法について説明する。図 3 は、スパッタリング法により回転基板へバルク体の複合材料を製造する場合を示している。チャンバー 1 内には、筒状の回転基板 10 を設置しており、回転基板 10 に対向し且つ互いに直交するような向きに、基材 3 上に母材用金属ターゲット 4 及び分散材用非金属ターゲット 5 を備えたものを、それぞれ設置している。

この場合も、チャンバー 1 内にアルゴンガスを導入し、図示せぬ電源により、所定の電圧を印加してスパッタリングを行うことにより、回転する筒状の回転基板 10 の側面へ、母材用金属と分散材用非金属とを堆積させてバルク体 6' を形成する。このように回転基板を用いてバルク体 6' を形成すると、そのバルク体 6' のミクロ的な構造は、母材用金属と分散材用非金属とがオングストロームオーダーで層上に堆積した状態となる。但し、このバルク体 6' を全体としてマクロ的にみると、母材用金属と分散材用非金属とが均一な組成で、分散材が母材中

へ極めて微細に分散したものである。

この回転基板に形成されたバルク体 6' は、図 1 での説明と同様に、各用途の複合材料としてそのまま使用することができ、また、バルク体 6' と母材用金属とと一緒にして溶解し、分散材濃度を調整した複合材料として使用することができる。さらに、圧延加工又は熱処理して結晶構造を調整することも可能である。尚、この図 3 では、2つのターゲットを用いた場合を示しているが、目的とする複合材料の組成に合わせて、3つ以上のターゲットを回転基板の周囲に設置することも当然に可能である。また、この図 3 では、スパッタリング法による場合を説明したが、この回転基板 10 を用い、真空蒸着法によりバルク体 6' の複合材料を同様に製造できる。この真空蒸着法の場合、基本的には、図 3 における両ターゲット 4、5 を各蒸着源に置き換えて考えればよいので詳細は省略する。

図 4 は、スパッタリング法と蒸着法とを併用して、回転基板上にバルク体の複合材料を製造する場合を示している。チャンバー 1 内には、筒状の回転基板 10 が設定され、この回転基板 10 に対向し且つ互いに直交するような向きで、基材 3 上に母材用金属ターゲット 4 を備えたものと、蒸着ルツボ 7 に分散材用非金属蒸着源 9 を備えたものとが設置されている。

この場合、アルゴンガスを導入し所定圧力に調整した後、母材用金属をスパッタリングにより蒸発させ、一方、分散材用非金属は、非金属物質の蒸気圧がチャンバー 1 内の圧力より大きくなる温度になるまで通電加熱して分散材用非金属を蒸発させる。これにより、回転基板 10 の側面に母材用金属と分散材用非金属とを堆積させてバルク体 6' を形成する。この形成されたバルク体 6' は、図 3 の説明と同様な構造の複合材料が得られる。また、バルク体 6' の取り扱いについては、図 1 での説明と同様であるので省略する。

ここで、この第一実施形態に関する実施例について説明する。

実施例 1：この実施例 1 は、スパッタリング法により、図 3 で示した回転基板を使用してアルミニウム-炭素の複合材料を作製した場合である。母材用金属ターゲットとしてのアルミニウム（純度 99.999%）及び分散材用非金属ターゲットとして炭素（純度 99.9%）の 2 種類の材料を準備した。両ターゲットの形状は、縦 127 mm、横 279.4 mm、厚さ 10 mm である。スパッタリン

グ装置は、3カソード・マグネットロンスパッタリングタイプのものを用い、3カソードのうちの2カソードを使用した。また、1面が縦279mm、横80mmのステンレス板8枚を、それぞれ縦辺同士を接続した八角形の筒状体の回転基板を準備し、この回転基板の側面に厚さ12μmのアルミニウム箔（純度99.999%）を巻き付けて、このアルミニウム箔上に、アルミニウムと炭素とを堆積させた。

スパッタリング条件は、チャンバー内にアルゴンガスを導入し、スパッタリング圧力を0.87Pa、投入電力はアルミニウムターゲットに12kW(24.8W/cm²)、炭素ターゲットに4kW(8.3W/cm²)とし、回転基板の回転速度は30rpmとした。約30時間のスパッタリングを行い、厚さ0.6mmのバルク体を回転基板の側面に形成した。この形成されたバルク体の断面構造は、成膜速度から換算して、約0.3μm厚のアルミニウム層と約0.01μm厚の炭素層とが積層された状態のもので、バルク体における炭素濃度は、分析により2.6重量% (5.6原子%)となっていた。

このバルク体を、別途準備したアルミニウム（純度99.999%）とともに真空溶解することで、炭素濃度が0.7重量%となるアルミニウム-炭素の組成となるように調整し、水冷銅鋳型により鋳造を行った。この鋳造成形を行ったものを顕微鏡観察した結果、母材のアルミニウム中に、炭素がAl-C(Al₁₄C₃)相の形として、1mm前後の粒径で分際していることが確認された。この実施例1で得られたアルミニウム-炭素の複合材料について、Al-C(Al₁₄C₃)相の分散状態を観察した結果を図5に示している。図5の中、黒く見える部分がAl-C(Al₁₄C₃)相である。

以上のようにして鋳造成形されたアルミニウム-炭素(0.7重量%)の複合材料をスパッタリングターゲット材に成形加工して、これによりアルミニウム薄膜の成膜を行った。アルミニウム薄膜の成膜条件は、DCマグネットロン・スパッタ装置を用い、スパッタリング圧力0.333Pa(2.5mTorr)、投入電力3Watt/cm²で、ガラス基板上に膜厚3000Å程度の薄膜を形成した。膜厚3000Å程度の薄膜を形成するために要するスパッタリング時間は、約100秒間であり、3000Åの薄膜を形成した後は、ガラス基板を交換して更に

薄膜形成を行った。この薄膜形成操作を繰り返すことで、一つのスパッタリングターゲット材により連続して長時間の薄膜形成を行った。そして、初回に形成した薄膜と、スパッタリング時間が通算20時間程度経過した時の薄膜と、スパッタリング時間が通算40時間程度経過した時の薄膜について、耐熱特性であるヒロックの発生をそれぞれ調べた。このヒロックとは、この薄膜付ガラス基板を真空中、温度300°Cで所定時間の熱処理した際に、薄膜表面に発生するコブ状の突起のことをいう。その結果、通算のスパッタリング時間に拘わらず、各薄膜においてヒロックが殆ど発生しないことが確認された。また、各薄膜の電気比抵抗を測定したところ、最適条件において $5 \mu\Omega \text{ cm}$ 程度の比抵抗であることが確認された。これらの結果は、液晶ディスプレイや半導体集積回路の配線特性として非常に優れるものである。従って、この実施例1で得られた複合材料をターゲット材の原料として使用すると、薄膜特性の優れた薄膜を安定して形成できることが判明した。

比較例1：この比較例1は、半溶融攪拌法によるものである。アルミニウム（純度99.999%）2kgをカーボンルツボ内で、700°C程度に昇温して一旦溶解した後、640°Cまで冷却することで半溶融状態（個液相共存状態）にした。その状態で、平均粒径 $150 \mu\text{m}$ の炭素粉末をアルミニウム溶融中に15g投入して、攪拌機で強攪拌した後、水冷銅鋳型に縦铸造した。得られたインゴットは縦200mm×横200mm×厚さ20mmの板状で、銅鋳型の底側に対応する部分の炭素濃度を調べたところ、0.003~0.008重量%であり、炭素は殆ど分散していないことが確認された。このインゴットを目視で観察したところ、インゴットの上部に炭素が偏析していることが確認された。これは、半溶融攪拌法ではアルミニウムと炭素との濡れが殆どないことと、アルミニウムと炭素との比重の相違により、炭素がアルミニウムと分離して上方に浮き上がったことによるものと推測される。

第二実施形態：この第二実施形態は、炭化水素系ガス、酸素ガス、窒素ガスのいずれかのガスと、アルゴンガス等の不活性ガスとの混合雰囲気中で、蒸発用原料

を蒸発させ、基板上に蒸発粒子を堆積してバルク体を形成する製造方法に関するものである。図6及び図7には、この第二実施形態における各種の製造方法を概略図にして示した。図6はスパッタリング法による場合を、図7は蒸着法による場合を示している。

スパッタリング法による場合、図6に示すように、チャンバー1内には板状の静止基板2が設置されており、この静止基板2に対向するように、基材3上に、母材用金属と分散材用非金属により構成された蒸発用ターゲット11を設置している。この静止基板2、蒸発用ターゲット11は電源12と接続されている。また、この静止基板2は、母材用金属で構成されている。この図6では直流2極スパッタを例にして説明しているが、いわゆる高周波スパッタやマグнетロンスパッタと呼ばれる方式を適用することも可能である。

そして、チャンバー1には、雰囲気ガス導入口13と雰囲気ガス取出口14が設けられており、この雰囲気ガス導入口13から、アセチレンガス等の炭化水素系ガスとアルゴンガス等の不活性ガスとを混合した雰囲気ガスが供給され、チャンバー1内にこの雰囲気ガスが導入される。

チャンバー1内を所定圧力に調整した後、所定電圧を印加してスパッタ現象を起こし、蒸発用ターゲット11から母材用金属及び分散材用非金属を蒸発させる。このとき、チャンバー1内に導入されたアセチレンガス等の炭化水素系ガスは、炭素と水素とに分解する。例えば、この炭素は、蒸発する母材用金属や分散材用非金属とともに、静止基板2上に形成されるバルク体6に取り込まれるか、蒸発する母材用金属或いは分散材用非金属と反応して安定な炭化物を生成し、その炭化物の状態で、静止基板2上に形成されるバルク体6に取り込まれるものとなる。この場合、チャンバー1内に導入する雰囲気ガス中の炭化水素系ガス量やスパッタリング時の印加電圧を調整することで、バルク体6として形成される複合材料中の炭素濃度を適宜決定することが可能となる。

次ぎに、図7に示す蒸着法による場合について説明する。図7では、チャンバー1内に板状の静止基板2が設置されており、この静止基板2に対向するように、蒸着ルツボ7に母材用金属と分散材用非金属とから構成された蒸着源15を備えたものを設置している。この蒸着源15は図示せぬ電源と接続されている。この

蒸着源 15 は、第一実施形態での説明と同様に、ロッド状のものを連続供給できるようにすると、複合材料の量産を行う場合に有効なものとなる。また、この静止基板 2 は、母材用金属で構成されたものである。

そして、チャンバーには、雰囲気ガス導入口 13 と雰囲気ガス取出口 14 が設けられおり、この雰囲気ガス導入口 13 から、アセチレンガス等の炭化水素系ガスとアルゴンガス等の不活性ガスとを混合した雰囲気ガスが供給され、チャンバー 1 内にこの雰囲気ガスが導入される。その後、所定圧力に調整し、蒸着源 15 を通電加熱することで、母材用金属、分散材用非金属を蒸発させ、その蒸発粒子は加速用プローブ電極 16 を通過して静止基板 2 に堆積する。その際、チャンバー 1 内に導入されたアセチレンガス等の炭化水素系ガスは、図 6 の場合と同様に、炭素と水素とに分解し、その分解生成された炭素は、蒸発する母材用金属や分散材用非金属とともに、静止基板 2 上に形成されるバルク体 6 に取り込まれるか、蒸発する母材用金属或いは分散材用非金属と反応して安定な炭化物を生成し、その炭化物の状態で、静止基板 2 上に形成されるバルク体 6 に取り込まれるものとなる。この場合、チャンバー 1 内に導入する雰囲気ガス中の炭化水素系ガス量や蒸着時の通電加熱温度を調整することで、バルク体 6 中の炭素濃度を適宜決定することができる。

図 6 及び図 7 で説明した製造方法により所定のバルク体 6 を形成した後は、第一実施形態での説明と同様に、単体のバルク体 6 にして使用するか、或いは、母材用金属と共に溶解、混合、鋳造加工して分散材の濃度調整を行った複合材料として使用できる。また、必要に応じて、圧延加工又は熱処理を行い、結晶構造の調整をすることができる。

ここで、この第二実施形態に関する実施例について説明する。

実施例 2：この実施例 2 では、図 6 で示したスパッタリング法により、アルミニウム-炭素の複合材料を作製した場合について示す。装置は、反応性マグнетロン・スパッタリング装置を使用し、スパッタリングターゲットとして、直径 203.2 mm、厚さ 10 mm の円盤状アルミニウム（純度 99.999%）を用いた。また、静止基板として、厚さ 10 μm のアルミニウム（純度 99.999%）

箔を用いた。

チャンバー内には、ガス流量40 cm³/minのアルゴンガス（純度99.999%）と、ガス流量20 cm³/minのアセチレンガス（純度99.5%）との混合ガスを供給し、スパッタリング圧力を0.4 Paとなるように調整した。そして、投入電力はアルミニウムターゲットに8 kW (24.7 W/cm²) とし、基板温度200°Cとした。

60分間のスパッタリングを行い、静止基板上に厚さ80 μm、総量6.14 gのバルク体を形成した。この形成されたバルク体の炭素濃度をガス分析したところ、バルク体中には2.4 wt %の炭素が含まれていることが判明した。

このバルク体を、別途準備したアルミニウム（純度99.999%）とともに真空溶解することで、炭素濃度が0.7重量%となるアルミニウム-炭素の組成となるように調整し、水冷銅鋳型により鋳造を行った。この鋳造成形を行ったものを顕微鏡観察した結果、実施例1の図5に示した観察写真と同様に、母材のアルミニウム中へ、粒径1 mm前後のAl-C (Al₄C₃) 相の形として、炭素が均一に分散していることが確認された。

以上のようにして鋳造成形されたアルミニウム-炭素 (0.7重量%) の複合材料をスパッタリングターゲット材に加工して、これによりアルミニウム薄膜の成膜を、上記した実施例1の場合と同条件で行い、その薄膜特性を調べた。その結果、この実施例2で得られたアルミニウム-炭素の複合材料を、ターゲット材の原料として使用すると、実施例1の場合と同様に、耐ヒロック性に優れ、電気比抵抗も小さな薄膜を安定して成膜できることが確認された。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明に係る複合材料の製造方法によると、従来の複合材料の製造方法よりも、複合材料の母材中へ分散材を極めて均一に分散させることができ、複合材料の組成に拘わらず、種々の複合材料を汎用的に製造することができる。そして、本発明の製造方法により得られた複合材料は、母材中へ分散材が極めて均一に分散され、巣などの内部欠陥がないため、構成材料や電極材料などの要求特性を十分に満足するものとなり、各用途において好適なものとなる。

特に、液晶ディスプレイや半導体集積回路の配線形成を行う場合のターゲット材として用いると、要求される薄膜特性を安定して実現することが可能となる。

請求の範囲

1. 金属又は非金属若しくはこれらの化合物を母材とし、分散材として該母材と異なる種類の金属又は非金属若しくはこれらの化合物を少なくとも1種以上分散させてなる複合材料の製造方法において、

前記母材を構成する金属又は非金属若しくはこれらの化合物よりなる母材用原料と、前記分散材を構成する金属又は非金属若しくはこれらの化合物よりなる少なくとも1以上の分散材用原料とを、同時に又は交互に蒸発させ、基板上にこれら蒸発粒子を堆積してバルク体とすることを特徴とする複合材料の製造方法。

2. 金属又は非金属若しくはこれらの化合物を母材とし、分散材として該母材と異なる種類の金属又は非金属若しくはその化合物を少なくとも1種以上分散させてなる複合材料の製造方法において、

前記母材を構成する金属又は非金属若しくはこれらの化合物又は、分散材を構成する金属又は非金属若しくはその化合物よりなる蒸発用原料を、炭化水素系ガス、酸素ガス、窒素ガスのいずれかの雰囲気中で蒸発させ、基板上に蒸発粒子を堆積してバルク体とすることを特徴とする複合材料の製造方法。

3. 請求項1又は請求項2に記載の方法により製造されるバルク体と、母材を構成する金属又は非金属若しくはこれらの化合物よりなる母材用原料とを、溶解、混合し、これを鋳造成形することにより分散材の濃度を調整する複合材料の製造方法。

4. 請求項1～請求項3いずれかに記載の方法により製造される複合材料を圧延加工又は熱処理することにより結晶構造を調整する複合材料の製造方法。

5. 原料の蒸発はスパッタリング法により行う請求項1～請求項4いずれかに記載の複合材料の製造方法。

6. 基板を回転させながら蒸発粒子を堆積させる請求項1～請求項5いずれか

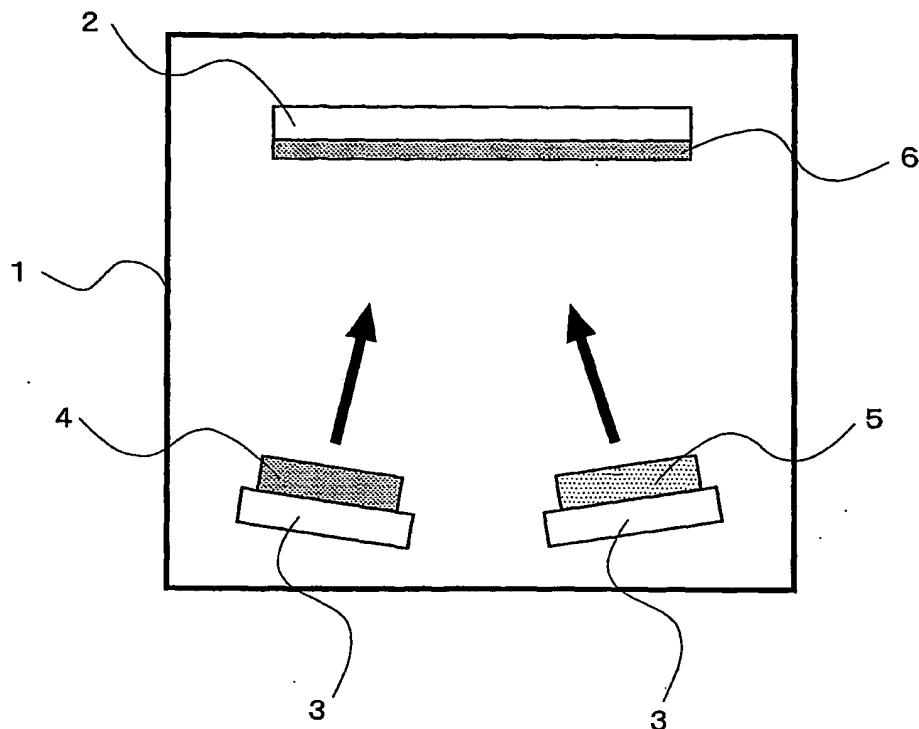
に記載の複合材料の製造方法。

7. 基板は、母材と同材質のものを用いるものである請求項1～請求項6いずれかに記載の複合材料の製造方法。

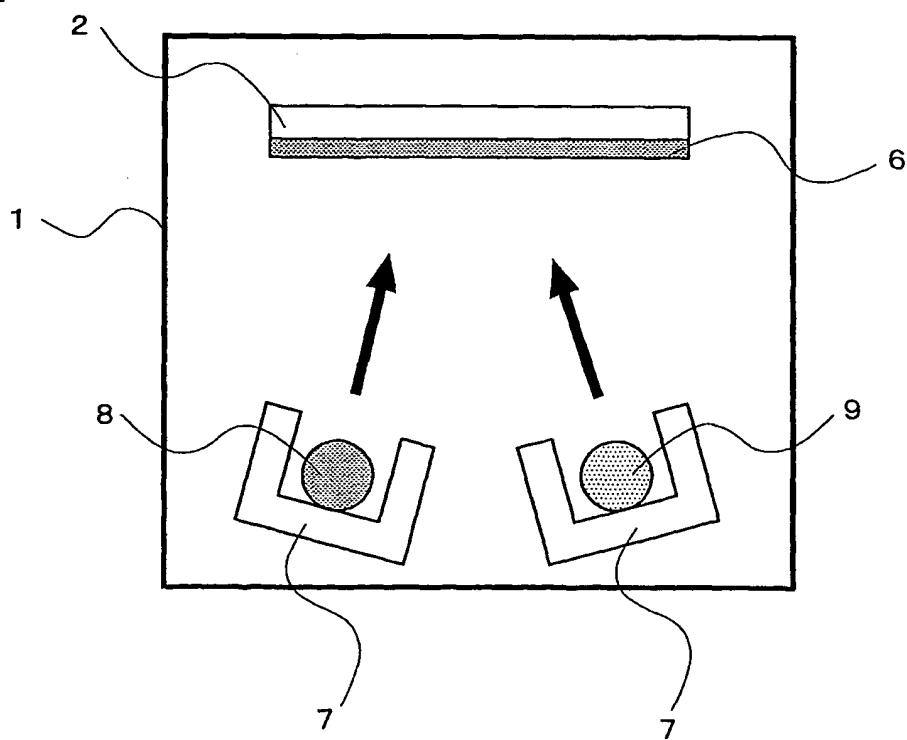
8. 請求項1～請求項7いずれかに記載の方法により製造された複合材料。

9. 母材はアルミニウムであり、分散材は炭素である請求項8に記載の複合材料。

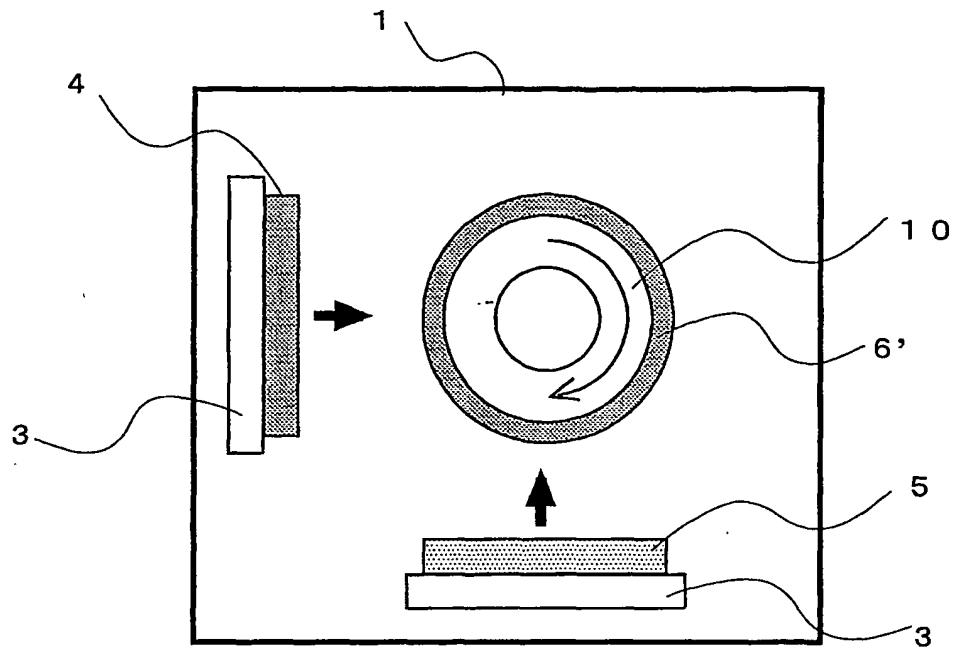
【図 1】



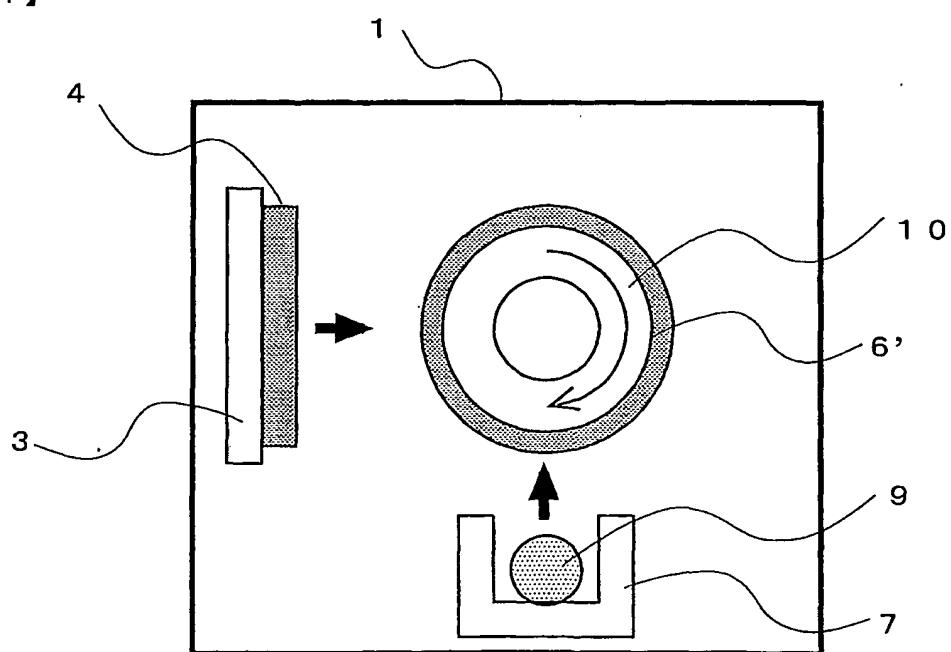
【図 2】



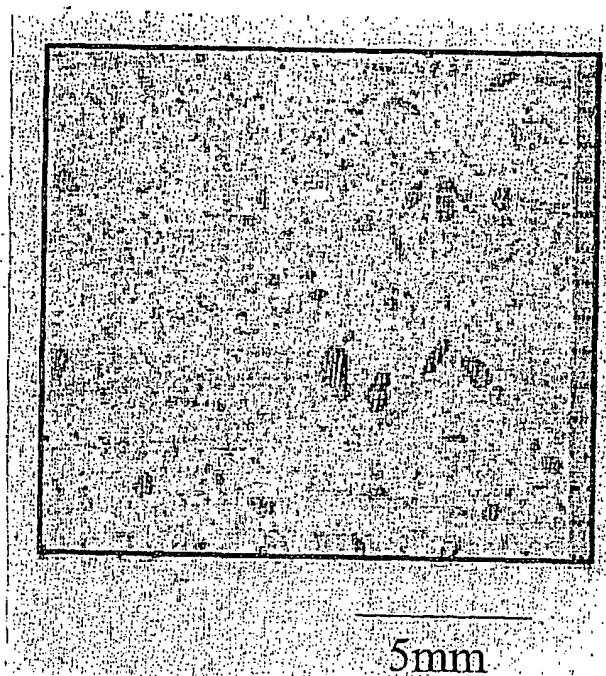
【図 3】



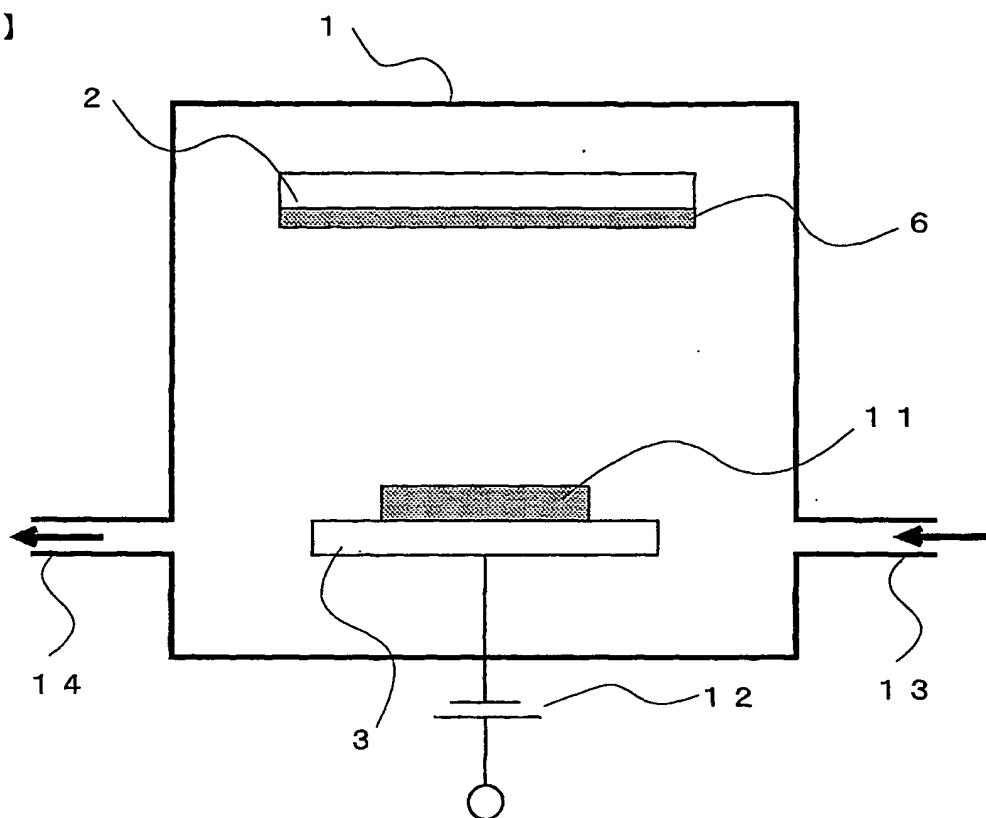
【図 4】



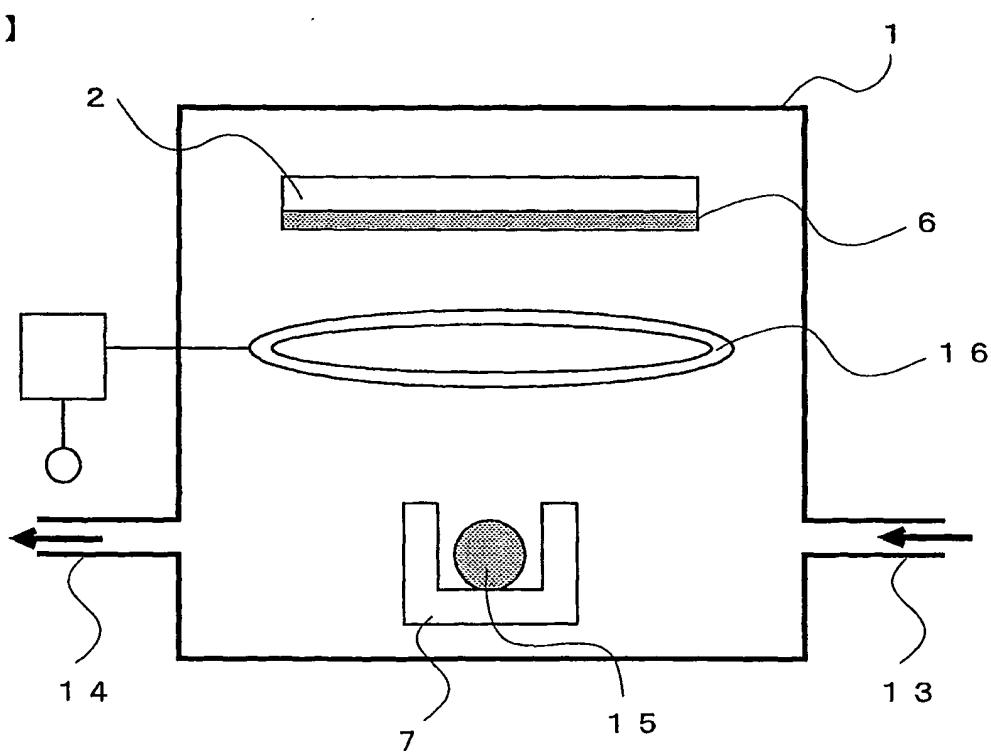
【図 5】



【図 6】



【図 7】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01712

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23C14/34, 14/06, B22D21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C23C14/00-14/58, B21D21/00-21/06Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JOIS
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US, 5618590, A (Teikoku Piston Ring Co., Ltd.), 08 April, 1997 (08.04.97), Claims; Fig. 1 & JP, 5-78821, A (Teikoku Piston Ring Co., Ltd.), 30 March, 1993 (30.03.93), Claims; Fig. 1 & GB, 2259715, A	1, 2, 8 3, 7
X A	US, 5401587, A (Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho), 28 May, 1995 (28.05.95), Claims, & JP, 4-218662, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.) 10 August, 1992 (10.08.92), Claims	1, 5, 8 3, 7
X	JP, 7-216534, A (Riken Corporation), 15 August, 1995 (15.08.95), Claims; Par. No. [0009]; Fig. 1 (Family: none)	1, 2, 8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 29 May, 2001 (29.05.01)	Date of mailing of the international search report 12 June, 2001 (12.06.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01712

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 5-78197, A (Kyocera Corporation), 30 March, 1993 (30.03.93), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1, 2, 4, 8
X	JP, 7-207436, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 08 August, 1995 (08.08.95), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1, 2, 5, 6, 8
A	JP, 1-125921, A (Meidensha Corporation), 18 May, 1989 (18.05.89), Claims; Fig. 1 (Family: none)	9

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/01712

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. C1' C23C14/34, 14/06
 B22D21/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. C1' C23C14/00-14/58
 B21D21/00-21/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS
 WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	US, 5618590, A (TEIKOKU PISTON RING Co. Ltd.) 8. 4月. 1997 (08. 04. 97) Claims, Fig. 1& JP, 5-78821, A (帝国ピストンリング株式会社) 30. 3月. 1993 (30. 03. 93) 特許請求の範囲, 図1 &GB, 2259715, A	1, 2, 8 3, 7
X A	US, 5401587, A (KABUSHIKI KAISYA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) 28. 5月. 1995 (28. 05. 95) Claims, &JP, 4-218662, A (株式会社豊田中央研究所) 10. 8月. 1992 (10. 08. 92) 特許請求の範囲	1, 5, 8 3, 7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 29. 05. 01	国際調査報告の発送日 12.06.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 瀬良 聰機 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP, 7-216534, A (株式会社リケン) 15. 8月. 1995 (15. 08. 95) 特許請求の範囲, 段落番号9, 図1 (ファミリーなし)	1, 2, 8
X	JP, 5-78197, A (京セラ株式会社) 30. 3月. 1993 (30. 03. 93) 特許請求の範囲, 図1 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 8
X	JP, 7-207436, A (積水化学工業株式会社) 8. 8月. 1995 (08. 08. 95) 特許請求の範囲, 図1 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6, 8
A	JP, 1-125921, A (株式会社明電舎) 18. 5月. 1989 (18. 05. 89) 特許請求の範囲, 図1 (ファミリーなし)	9